

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 4022537 A1

⑤1 Int. Cl. 5:  
B41 M 5/26

②1 Aktenzeichen: P 40 22 537.2  
②2 Anmeldetag: 16. 7. 90  
④3 Offenlegungstag: 24. 1. 91

DE 4022537 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
17.07.89 JP 1-185163 14.09.89 JP 1-239327

⑦1 Anmelder:  
Mitsubishi Paper Mills, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:  
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.  
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K.,  
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,  
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Ritter und Edler  
von Fischern, B., Dipl.-Ing.; Kolb, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Nette, A., Rechtsanw., 8000  
München

⑦2 Erfinder:  
Funae, Haruyoshi; Kondo, Kazuyoshi, Takasago, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt

Offenbart wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit verbesserter chemischer Beständigkeit und Lagerbeständigkeit der aufgezeichneten Bilder. Dieses wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt besteht aus einem Träger, auf dem nacheinander aufgebracht werden: eine wärmeempfindliche farbgebende Schicht, welche hauptsächlich aus einem farblosen oder schwach gefärbten Farbstoffvorläufer und einem Entwickler besteht, der mit dem Farbstoffvorläufer unter Einwirkung von Wärme den Farbstoffvorläufer in die gefärbte Form überführt, und einer Schutzschicht aus mindestens zwei Lagen, worin eine erste Schutzschicht, die die Schutzschicht ausmacht, unter Verwendung einer Beschichtungsflüssigkeit gebildet wird, die einen Unterschied von 20% oder weniger zwischen der Feststoffkonzentration, bei der die unter Drehung von 80 Upm bei 20°C bestimmte Brookfield-Viskosität 100 cps beträgt, und einer Feststoffkonzentration, bei der besagte Brookfield-Viskosität 10000 cps beträgt, aufweist. Die Beschichtungsflüssigkeit zur Ausbildung der ersten Schutzschicht besteht vorzugsweise hauptsächlich aus einem Harz mit einer nach der unter JIS K7113 spezifizierten Dehnungs-Testmethode bestimmten maximalen Dehnung von 100% oder mehr; die Beschichtungsflüssigkeit zur Ausbildung einer auf die erste Schutzschicht aufgetragenen zweiten Schutzschicht enthält das für die Ausbildung der ersten Schutzschicht verwendete Harz mit einer maximalen Dehnung von 100% oder mehr bei einem Anteil von 20 bis 80 Gew.-%, ...

DE 4022537 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, welches in der Hauptsache aus einem Farbstoffvorläufer und einem Entwickler besteht, welcher den Farbstoffvorläufer bei Erwärmung zur Ausbildung von Farbe veranlaßt. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, dessen chemische Beständigkeit und Lagerbeständigkeit des Farbbildes durch Aufbringung von wenigstens zwei spezifischen Schutzschichten auf der wärmeempfindlichen, farbgebenden Schicht verbessert wird.

Wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter, die eine Zwei-Komponenten-Farbe ausbilden und aus einem Schichtträger, wie Papier, synthetischem Papier oder einem Film, einem farblosen oder schwach gefärbten, elektronenliefernden Farbstoffvorläufer und einem elektronenaufnehmenden Entwickler bestehen, haben viele Vorzüge: Sie bilden eine Grundfarbe aus, erfordern keine Nachbehandlungen, wie z. B. eine Entwicklung, und sind einfach in der Handhabung. Daher werden diese Aufzeichnungsblätter heute hauptsächlich als wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien verwendet.

Sie finden verbreitete Anwendung im Bereich Facsimile, Registriergeräte, in Instrumenten und Etikettierung.

Wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter solcher Art müssen folgende charakteristische Eigenschaften aufweisen: Weisse des Hintergrundes, Lagerbeständigkeit des nicht-gefärbten Anteils, Beständigkeit des Farbbildes über einen langen Zeitraum, kein Auftreten von Abrieb, welcher während der Aufzeichnung am Thermokopf anhaftet, und kein Anhaften am Kopf zusätzlich zu Empfindlichkeiten bei verschiedenen Anwendungen. Weiterhin müssen im praktischen Gebrauch wärmeempfindliche Aufzeichnungsblätter folgende charakteristische Eigenschaften aufweisen: Es sollte weder ein Verschwinden der Bilder noch eine Färbung des Hintergrundes eintreten, wenn sie mit einem Vinylchlorid-Film, der in großer Menge einen Weichmacher enthält, oder einem Radiergummi in Kontakt geraten, wenn sie mit Handcreme oder mit kosmetischem Öl befeuchtet werden, wenn sie auf ein diazo-lichtempfindliches Papier sofort nach der Entwicklungsbehandlung aufgelegt werden oder wenn Buchstaben darauf mit einem Leuchtstift geschrieben werden.

Das Auftreten dieser Phänomene wird auf die folgenden Gründe zurückgeführt: Der Lactonring des Farbstoffvorläufers erleidet Ringschluß mit dem Ethylenglykol im Weichmacher oder Leuchtstift, was eine Entfärbung zur Folge hat, oder das Lösungsmittel in der Diazo-Entwicklungslösung oder im Leuchtstift löst den Entwickler auf, der Entwickler kommt in Kontakt mit dem Farbstoffvorläufer und bildet Farbe im Hintergrund aus.

Unter diesen Umständen wurde vorgeschlagen, vorstehende Probleme zu lösen, indem man einen Film auf die wärmeempfindliche farbgebende Schicht aufbringt, um das Eindringen von Chemikalien, wie Weichmacher, zu verhindern (siehe z. B. JP-OSen 48-51 644, 54-3 549, 54-1 28 347, 57-1 15 391, 59-67 081, 59-1 62 088, 61-32 790, 61-54 979, 62-1 42 684, 62-2 79 980, 64-9 780 und 64-90 792).

Um jedoch dem Schutzfilm ausreichende chemische Beständigkeit zu verleihen, mußte der Film bislang entsprechend dick sein. Ein solch dicker Film ist jedoch wegen der Verminderung der Empfindlichkeit nicht wünschenswert, zusätzlich zu den Problemen bei der Herstellung; so ist eine lange Trocknungszeit notwendig und die Beschichtungsgeschwindigkeit kann nicht erhöht werden. Wird dazu die Stärke des Schutzfilmes durch ein vernetzendes Agens, wie eine Zirkoniumverbindung oder Zinkoxid, gesteigert, wird auch die Flexibilität des Filmes geschädigt und eine Verformung des Blattes durch Einwirkung von Kraft führt zu Rissen im Schutzfilm, welche die chemische Beständigkeit des nicht entwickelten Teils und des gefärbten Teils verschlechtert und sich damit schädlich auf die kommerzielle Nutzbarkeit des Aufzeichnungsblattes auswirkt. Zur Zeit ist eine Lösung dieser Probleme noch nicht gefunden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit verbesserter chemischer Beständigkeit und Lagerstabilität über einen längeren Zeitraum zur Verfügung zu stellen, ohne die Bildqualität zu beeinträchtigen. Erreicht wird dies durch zwei oder mehr spezifische Schutzschichten auf einer wärmeempfindlichen farbgebenden Schicht, welche die Farbe mit den zwei Komponenten, Farbstoffvorläufer und Entwickler, ausbildet.

Es wurde gefunden, daß das oben genannte Ziel erreicht werden kann bei Verwendung eines Harzes als Beschichtungsflüssigkeit für eine erste Schutzschicht, in welcher der Unterschied zwischen der Feststoffkonzentration, bei der die unter Drehung von 60 Upm bei 20°C gemessene Brookfield-Viskosität 100 cps beträgt, und einer Feststoffkonzentration, bei der besagte Viskosität 10000 cps beträgt, 20 Gew.-% oder weniger ausmacht und als Ergebnis die vorliegende Erfindung erreicht wurde.

Die vorliegende Erfindung verweist auf ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, bestehend aus einem Schichtträger, einer wärmeempfindlichen farbgebenden Schicht, die auf besagtem Schichtträger aufgebracht ist und hauptsächlich aus einem farblosen oder schwach gefärbten Farbstoffvorläufer und einem Entwickler besteht, der mit dem Farbstoffvorläufer bei Erwärmung reagiert und Farbausbildung des Farbstoffvorläufers bewirkt, und einer Schutzschicht, die aus mindestens zwei Lagen besteht, die auf besagter wärmeempfindlichen farbgebender Schicht aufgebracht sind, und sich dadurch auszeichnet, daß die Beschichtungsflüssigkeit für die Ausbildung einer ersten Schutzschicht jener besagten Schutzschicht ein Harz enthält, welches eine Beschichtungsflüssigkeit liefert, mit einem Unterschied von 20% oder weniger zwischen der Feststoffkonzentration, bei der die unter Drehung von 60 Upm bei 20°C bestimmte Brookfield-Viskosität 100 cps beträgt, und der Feststoffkonzentration, bei der besagte Brookfield-Viskosität 10 000 cps beträgt.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung kann erreicht werden durch Verwendung der oben erwähnten Beschichtungsflüssigkeit für die erste Schutzschicht.

Als wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Harze werden solche verwendet, die eine Beschichtungsflüssigkeit liefern mit einem Unterschied von 20% oder weniger zwischen der Feststoffkonzentration, bei der die unter Drehung von 60 Upm bei 20°C gemessene Brookfield-Viskosität 100 cps beträgt, und einer Feststoffkon-

zentration, bei welcher die Brookfield-Viskosität 10 000 cps beträgt. Bevorzugt sind Harze, die in der Lage sind, eine Beschichtungsflüssigkeit mit einem Unterschied von 10% oder weniger zu liefern. Besonders bevorzugt sind Harze, die eine maximale Dehnung von wenigstens 100%, bestimmt durch die Dehnungsmeßmethode nach JIS K7113, aufweisen.

Wenn ein Harz, das oben genannten Ansprüchen genügt, als erste Schutzschicht aufgetragen wird, so wird die zweite Schutzschicht auf die erste Schutzschicht ohne vorhergehende Trocknung derselben aufgetragen und getrocknet, wodurch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit ausgezeichneter chemischer Beständigkeit und hoher Farbempfindlichkeit erhalten werden kann.

Folgende Gründe sind für das Auftreten eines solchen Effektes anzuführen: Wenn eine erste Schutzschicht auf eine wärmeempfindliche farbgebende Schicht aufgebracht wird und hierauf weiter eine zweite Schutzschicht aufgebracht wird, während die erste Schutzschicht noch nicht getrocknet ist, so dringt die obere Schutzschicht kaum in die untere Schutzschicht ein, und so kann eine ausreichende chemische Beständigkeit mit weniger Beschichtungsmaterial erzielt werden, als wenn die zweite Schutzschicht nach Trocknung der ersten Schutzschicht aufgebracht wird, und als Folge hiervon wird auch die Farbempfindlichkeit verstärkt.

Als Harze für die Beschichtungsflüssigkeit der zweiten Schutzschicht können solche verwendet werden, die als Beschichtungsflüssigkeit der ersten Schutzschicht eingesetzt werden. Als Beschichtungsflüssigkeit für die zweite Schutzschicht ist vorzugsweise eine solche zu verwenden, welche ein Harz enthält mit einer maximalen Dehnung von mindestens 100% gemäß der oben erwähnten Dehnungs-Testmethode, in einem Anteil von 20 bis 80 Gew.-% an Gesamtharzgehalt in der Beschichtungsflüssigkeit; ein anderes Harz mit einer maximalen Dehnung von mindestens 100% in einem Anteil von 80 bis 20 Gew.-% und einer Zirkonium- oder Zinkverbindung.

Wenn kein Harz mit einer maximalen Dehnung von mindestens 100% verwendet wird, so zeigt das resultierende wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt eine verringerte Flexibilität und es können sehr leicht Risse auftreten. Es soll daher ein Harz von wenigstens 100% der maximalen Dehnung bevorzugt eingesetzt werden.

Beträgt der Anteil des Harzes mit einer maximalen Dehnung von 100% oder mehr in der Beschichtungsflüssigkeit der zweiten Schutzschicht weniger als 20 Gew.-%, so besteht nur ein geringer Effekt zur Vermeidung der Ribbildung; beträgt der Anteil mehr als 80 Gew.-%, so tritt ein Problem bei der Quervernetzung auf und die chemische Beständigkeit neigt dazu, sich zu verschlechtern. Es wird daher bevorzugt ein Harz eingesetzt mit einer maximalen Dehnung von 100% oder mehr bei einem Anteil von 20 bis 80 Gew.-% an Gesamtharzgehalt in der Beschichtungsflüssigkeit für die zweite Schutzschicht.

Das Harz für die erste Schutzschicht und das Harz für die zweite Schutzschicht weisen vorzugsweise ähnliche Eigenschaften auf und bei Verwendung des selben Harzes in diesen Schichten kann ein weiterer hervorragender Effekt erwartet werden.

Eine zusätzliche Schutzschicht kann zwischen der ersten Schutzschicht und der wärmeempfindlichen farbgebenden Schicht aufgetragen werden und darüber hinaus kann eine weitere Schutzschicht über der zweiten Schutzschicht aufgebracht werden.

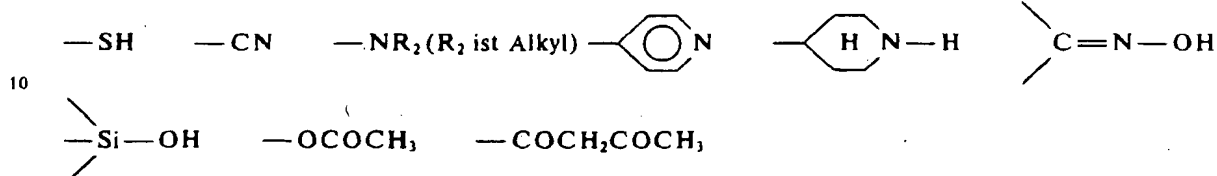
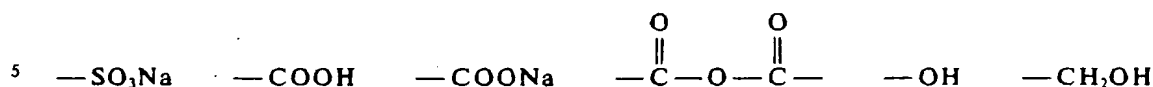
Zur Gewährleistung der Flexibilität der ersten und zweiten Schutzschicht, können diese Schichten Glykole, wie Glycerin und Ethylenglykol, Ethanolamin und dergleichen enthalten.

Die Hauptbestandteile, die in der vorliegenden Erfindung Verwendung finden, werden erläutert, wobei klargestellt sein soll, daß diese Erläuterung nicht auf diese Verbindungen beschränkt sein soll.

Als Beispiele wasserlöslicher oder in Wasser dispergierbarer Harze für die Schutzschicht, bei der die Feststoffkonzentration, bei der die unter Drehung von 60 Upm bei 20°C bestimmte Brookfield-Viskosität 100 cps beträgt, sich um 20 Gew.-% oder weniger von der Feststoffkonzentration, bei der besagte Brookfield-Viskosität 10 000 cps beträgt, unterscheidet, sollten synthetische Polymerbinder Erwähnung finden, wie z. B. Polyvinylalkohol, Polyethylenoxid, Polyvinylmethylether, Vinylmethylether-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Natriumpolyacrylat, Natriumpolymethacrylat, Polyacrylamid, Isobutylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Polyethylenimin und Polyvinylpyrrolidon, natürliche Binder, wie z. B. oxidierte Stärke, Dextrin, Dialdehydstärke, enzymbehandelte Stärke, aminierte Stärke, Phosphorsäurestärke, hydroxyethylierte Stärke, carboxymethylierte Stärke, Methylzellulose, Ethylzellulose, Hydroxyethylzellulose, Carboxymethylzellulose, Hydroxypropylmethylzellulose, Gelatine, Kasein und Sojabohnenprotein, Latizes und Emulsionen, wie Polyvinylacetat, Vinylacetat-Acrylat-Copolymer, Vinylacetat-Ethylen-Copolymer, Polyacrylat, Butadien-Styrol-Copolymer, Butadien-Acrylonitril-Copolymer und Butadien-Methylmethacrylat-Copolymer. Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden.

Im folgenden wird die bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erläutert: Ein Harz mit einer maximalen Dehnung von 100% oder mehr nach JIS K7113 wird für die erste Schutzschicht, und ein Harz mit einer maximalen Dehnung von 100% oder mehr wird für die zweite Schutzschicht verwendet, bei einem Anteil von 20 bis 80 Gew.-% an Gesamtharzgehalt.

Es ist nicht empfehlenswert, ein Vernetzungsmittel mit verschlechterter Flexibilität in der ersten Schutzschicht zu verwenden. Wenn außerdem eine Zirkonium- oder Zinkverbindung in der zweiten Schutzschicht, die als obere Lage auf die erste Schutzschicht aufgebracht ist, verwendet wird, setzt man vorzugsweise ein Harz mit geringer Reaktivität gegenüber den Verbindungen in der ersten Schutzschicht ein. Beispiele von empfehlenswerten Harzen können solche einschließen, die im wesentlichen inert zu Zirkonium- oder Zinkverbindungen sind. Andererseits können Harze mit der oben genannten Ausdehnung, die in der zweiten Schutzschicht eingesetzt werden, eine hohe Reaktivität gegenüber Zirkonium- oder Zinkverbindungen aufweisen; zusätzlich kann die zweite Schutzschicht weiterhin Salze, wie Ammoniumchlorid, als Vernetzungspromotor und Reagenzien zur pH-Einstellung und Stabilisierung enthalten. Beispiele für andere Harze mit der obengenannten Dehnung schließen solche ein, die folgende funktionelle Gruppen aufweisen, wie



und dergleichen.

Beispiele für Zirkoniumverbindungen sind Zirkoniumacetat, Zirkoniumsulfat, Zirkoniumnitrat, Zirkoniumtrichlorid, Zirkoniumammoniumkarbonat, Zirkoniumstearat und Zirkoniumsilikat. Beispiele für die Zinkverbindungen schließen Zinkoxid und Zinkperoxid mit ein. Der Anteil dieser Verbindungen liegt vorzugsweise bei 1 bis 40 Gew.-% an Gehalt eines anderen Harzes mit der oben genannten Dehnung in der zweiten Schutzschicht.

Die erste und zweite Schutzschicht kann weiterhin Metallsalze der Stearinsäure, Wachse, Benetzungsmittel, UV-Absorber, oberflächenaktive Reagenzien, fluoreszierende Farbstoffe und ähnliche Verbindungen, wie sie in der wärmeempfindlichen Schicht verwendet werden, enthalten.

Die zweite Schutzschicht oder eine Schutzschicht, falls eine Schutzschicht auf der zweiten Schutzschicht aufgebracht ist, kann ein Pigment enthalten. Als Pigmente kommen z. B. in Frage: anorganische Pigmente, wie Kaolin, kalziertes Kaolin, Kalziumkarbonat, Talkum, Titandioxid, Zinkoxid, Aluminiumhydroxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, kolloidales Siliziumdioxid, und organische Pigmente, wie z. B. Styrol-Methacrylsäure-Copolymer, Polystyrolharz, Nylonpulver und Harnstoffharz.

Die im Hinblick auf die chemische Beständigkeit, die Farbempfindlichkeit und Bedruckbarkeit geeignete Stärke der Schutzschicht liegt bei 1 bis 10 µm im trockenen Zustand.

Beispiele für Farbstoffvorläufer, die in der wärmeempfindlichen, farbgebenden Schicht Verwendung finden, sind nachstehend aufgezeigt.

- (1) Kristallviolett-lacton,
- (2) 3-Indolino-3-p-dimethylaminophenyl-6-dimethylaminophthalid,
- (3) 3-Diethylamino-7-chlorofluoran,
- (4) 3-Diethylamino-7-cyclohexylaminofluoran,
- (5) 3-Diethylamino-5-methyl-7-t-butylfluoran,
- (6) 3-Diethylamino-6-methyl-7-anilinofluoran,
- (7) 3-Diethylamino-6-methyl-7-p-butylanilinofluoran,
- (8) 2-(N-Phenyl-N-ethyl)aminofluoran,
- (9) 3-Diethylamino-7-dibenzylaminofluoran,
- (10) 3-Cyclohexylamino-6-chlorofluoran,
- (11) 3-Diethylamino-6-methyl-7-xylydinofluoran,
- (12) 2-Anilino-3-methyl-6-(N-ethyl-p-toluidino)fluoran,
- (13) 3-Pyrrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran,
- (14) 3-Pyrrolidino-7-cyclohexylaminofluoran,
- (15) 3-Piperidino-6-methyl-7-toluidinofluoran,
- (16) 3-Piperidino-6-methyl-7-anilinofluoran,
- (17) 3-(N-Methylcyclohexylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran,
- (18) 3-Diethylamino-7-(m-trifluoromethylanilino)fluoran,
- (19) 3-Diethylamino-6-methyl-7-chlorofluoran,
- (20) 3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilinofluoran.

Typische Verbindungen von phenolischen Substanzen oder organischen Säuren (Entwickler), die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind unten aufgezeigt.

- (1) 4,4'-Isopropylidendiphenol,
- (2) 4,4'-Isopropylidenbis(2-chlorophenol),
- (3) 4,4'-Isopropylidenbis(2-t-butylphenol),
- (4) 4,4'-sek-Butylidendiphenol,
- (5) 4,4'-(1-Methyl-n-hexyliden)diphenol,
- (6) 4-Phenylphenol,
- (7) 4-Hydroxydiphenoxid,
- (8) Methyl-4-hydroxybenzoat,
- (9) Phenyl-4-hydroxybenzoat,
- (10) 4-Hydroxyacetophenon,
- (11) Salicylsäureanilid,

- (12) 4,4'-Cyclohexylidendiphenol,
- (13) 4,4'-Cyclohexylidenbis(2-methylphenol),
- (14) 4,4'-Benzylidenphenol,
- (15) 4,4'-Thiobis(6-t-butyl-3-methylphenol),
- (16) 4,4'-Isopropylidenbis(2-methylphenol),
- (17) 4,4'-Ethylenbis(2-methylphenol),
- (18) 4,4'-Cyclohexylidenbis(2-isopropylphenol),
- (19) 2,2'-Dihydroxydiphenyl,
- (20) 2,2'-Methylenbis(4-chlorophenyl),
- (21) 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-t-butylphenol),
- (22) 1,1'-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan,
- (23) 2,2-Bis(4'-hydroxyphenyl)propan,
- (24) Phenolharz vom Novolak-Typ,
- (25) halogeniertes Phenolharz vom Novolak-Typ,
- (26) alpha-Naphthol,
- (27) beta-Naphthol,
- (28) 3,5-Di-t-butylsalicylsäure,
- (29) 3,5-Di-alpha-methylbenzylsalicylsäure,
- (30) 3-Methyl-5-t-butylsalicylsäure,
- (31) Phthalsäuremonoanilid-p-ethoxybenzoesäure,
- (32) Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon,
- (33) 4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon,
- (34) Di-(3-allyl-4-hydroxyphenyl)sulfon,
- (35) p-Benzoyloxybenzoesäure,
- (36) Benzyl-p-hydroxybenzoesäure.

Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt der vorliegenden Erfindung kann wie folgt erhalten werden: Eine phenolische Substanz oder eine organische Säure und ein Farbstoffvorläufer, der mit der phenolischen Substanz oder organischen Säure die Farbe ausbildet, werden getrennt oder gleichzeitig in einer Mühle in feine Partikel zermahlen und dispergiert; zur Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit wurde die entstehende Dispersion mit Binder, Pigment und dergleichen vermischt und es werden, falls notwendig, verschiedene Additive zugesetzt.

Als Binder können z. B. Verwendung finden: wasserlösliche Binder, wie Stärke, Hydroxyethylzellulose, Methylzellulose, Polyvinylalkohol, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Styrol-Butadien-Copolymer, Polyacrylamid, Carboxymethylzellulose, Gummiarabikum, Kasein und Latizes, wie Styrol-Butadien-Latex.

Als Pigmente können in Frage kommen z. B. Diatomeenerde, Talk, Kaolin, kalziniertes Kaolin, Kalziumkarbonat, Magnesiumkarbonat, Titanoxid, Zinkoxid, Siliziumoxid, Aluminiumhydroxid und Harnstoff-Formaldehydharz.

Als Materialien zur Quervernetzung oder Härtung der oben genannten Binder können beispielsweise folgende verwendet werden: anorganische Peroxide, Organosilikonverbindungen, organische Peroxide, phenolische Harze, Aminoharze, Chinone, Halogenverbindungen, Isocyanatverbindungen, Karbonsäuren und Säureanhydride, Aldehydverbindungen, Alkohole, Epoxyverbindungen, Borsäure, phosphorhaltige Verbindungen, Metalloxi-  
de, Metallhalide, organometallische Verbindungen, Metallalkoxide und Silanverbindungen.

Zusätzlich können Metallsalze höherer Fettsäuren eingesetzt werden, wie Zinkstearat und Kalziumstearat, Wachse, wie Paraffin, oxidiertes Paraffin, Polyethylen, Polyethylenoxid, Benetzungsreagenzien, wie Dioctylsulfosuccinate, UV-Absorber vom Benzophenon- und Benzotriazol-Typ, oberflächenaktive Reagenzien und Fluoreszenzfarbstoffe.

Als Sensibilisator, der einen der Additive darstellt, kann eine Verbindung verwendet werden, die einen scharfen Schmelzpunkt zwischen 80 und 140°C aufweist und daher gut auf Wärme anspricht. Der Sensibilisator schließt ausdrücklich Ester von Säuren, wie Benzoesäure, Terephthalsäure, Naphthalinsulfonsäure und dergleichen ein; Naphthyletherderivate, Anthryletherderivate, aliphatische Ether, Phenanthrene, Fluorene und dergleichen. Die oben erwähnten Wachse können ebenfalls als Sensibilisator eingesetzt werden.

Die wärmeempfindliche, farbgebende Schicht kann direkt auf dem Träger aufgebracht werden; vorzugsweise werden jedoch eine oder mehrere Grundierungsschichten zwischen dem Träger und der wärmeempfindlichen farbgebenden Schicht aufgebracht, um die Empfindlichkeit zu verbessern und um zu verhindern, daß geschmolzenes Material am Thermokopf anhaftet. Die Grundierungsschicht enthält ein Pigment und einen Binder als wesentliche Bestandteile.

Als Pigmente für die Grundierungsschicht kommen vorzugsweise kalziniertes Kaolin, Kaolin, natürliches Siliziumdioxid, synthetisches Siliziumdioxid, Aluminiumhydroxid, Kalziumkarbonat, Kalziumoxid, Magnesiumkarbonat, Magnesiumoxid, ein Harnstoff-Formaldehyd-Füllstoff, ein Zellulose-Füllstoff und dergleichen in Frage.

Als Bindemittel für die Grundierungsschicht können eingesetzt werden Styrol-Butadien-Gummilatex, eine Acrylharzemulsion, Polyvinylalkohol, Carboxymethylzellulose, Hydroxyethylzellulose, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, Stärke und ihre Abkömmlinge, Kasein, Gelatine und dergleichen.

Als Träger für das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt der vorliegenden Erfindung wird hauptsächlich Papier verwendet, Kunststofffilm, synthetisches Papier, Metallfolie und dergleichen können ebenfalls einzeln oder als zusammengesetztes Blatt in einer Kombination der oben genannten Materialien eingesetzt werden.

Zur Beschichtung der Unterschicht, der wärmeempfindlichen farbgebenden Schicht und der Schutzschicht kann ein Luftbürstenbeschichter, ein Walzenbeschichter, ein Bügelbeschichter, ein Curtainbeschichter, ein Klin-

genbeschichter oder dergleichen verwendet werden.

Um die Oberflächenglätte des Überzuges zu verbessern können ein Maschinenkalandrier, Superkalandrier, ein Glanzkalandrier, Bürsten und dergleichen eingesetzt werden.

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit gesteigerter chemischer Beständigkeit und hoher Farbempfindlichkeit kann folgendermaßen erhalten werden: Durch Verwendung einer Beschichtungsflüssigkeit mit einem Unterschied von 10 Gew.-% oder weniger zwischen der Feststoffkonzentration, bei welcher die unter Drehung von 60 Upm bei 20°C bestimmte Brookfield-Viskosität 100 cps beträgt, und einer Feststoffkonzentration, bei welcher die Brookfield-Viskosität 10 000 cps beträgt, als erste Schutzschicht, die auf der wärmeempfindlichen farbgebenden Schicht als untere Schutzschicht aufgetragen wurde; vorzugsweise durch Beschichtung mit einer zweiten Schutzschicht nach Auftragen der ersten Schutzschicht, ohne Trocknung der ersten Schutzschicht; und ganz besonders unter Verwendung eines wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Harzes mit einer maximalen Dehnung von 100% oder mehr nach JIS K7113 als erste Schutzschicht; und unter Verwendung einer Zirkonium- oder Zinkverbindung und einem Harz mit einer maximalen Dehnung von 100% oder mehr nach JIS K7113 bei einem Anteil von 20 bis 80 Gew.-% an Gesamtharzgehalt in der zweiten Schutzschicht, als die zweite Schutzschicht.

Wenn die Beschichtungsflüssigkeit für die erste Schutzschicht einen Unterschied von 20% oder weniger zwischen der Feststoffkonzentration, bei welcher die unter Drehung von 60 Upm bei 20°C bestimmte Brookfield-Viskosität 100 cps beträgt, und der Feststoffkonzentration, bei der die Brookfield-Viskosität 10 000 cps beträgt, aufweist, ist in Betracht zu ziehen, daß die erste Schutzschicht vor Auftragen der oberen zweiten Schutzschicht sofort immobilisiert wird und so eine einheitliche feuchte Schicht entsteht, in welche die obere Schicht kaum eindringt, was zur Folge hat, daß die Schutzschichten einheitlich werden.

Ein mit einer Zirkonium- oder Zinkverbindung vernetzter Harzfilm mit gesteigerter chemischer Beständigkeit aber verringerter Flexibilität bildet Risse, sobald eine äußere Kraft darauf einwirkt. Es dringen daher chemische Substanzen durch die Risse in die Schicht ein und verursachen eine Färbung der wärmeempfindlichen farbgebenden Schicht oder eine Verschlechterung der Farbbildqualität. Es ist in Betracht zu ziehen, daß das Auftreten von Rissen verhindert werden kann, wenn besonders Harze mit einer maximalen Dehnung von 100% oder mehr als Harz für die erste Schutzschicht, und teilweise oder vollständig als Harz für die zweite Schutzschicht verwendet werden, und weiterhin durch Vermeidung von Vernetzungsreagenzien, die die Flexibilität in der ersten Schutzschicht beeinträchtigen. Vorzugsweise wird anschließend die zweite Schutzschicht nach Beschichtung mit der ersten Schutzschicht ohne Trocknung der ersten Schutzschicht aufgetragen, die Affinität zwischen der ersten Schutzschicht und der zweiten Schutzschicht ist weiter verbessert, und ebenfalls verbessert wird der Effekt, welcher das Auftreten von Rissen verhindert.

Die Erfindung wird durch die folgenden, nicht beschränkenden Beispiele erklärt. In diesen Beispielen sind alle Teile und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen.

#### Beispiel 1

##### Flüssigkeit A

Kristallviolett-lacton	12 Teile
10%ige wäßrige Polyvinylalkohollösung	18 Teile
Wasser	30 Teile

##### Flüssigkeit B

Benzyl-p-hydroxybenzoat	40 Teile
Dibenzylterephthalat	10 Teile
10%ige wäßrige Polyvinylalkohollösung	75 Teile
Wasser	42 Teile

Lösung A und Lösung B wurden getrennt in einer Kugelmühle 48 Stunden lang vermahlen und dispergiert und eine Beschichtungsflüssigkeit mit folgender Zusammensetzung hergestellt.

Kalziumkarbonat (Brt-15, Shiraishi Kogoyo Co.)	20 Teile
Flüssigkeit A	20 Teile
10%ige wäßrige Polyvinylalkohollösung	10 Teile
Flüssigkeit B	60 Teile
Wasser	60 Teile

Die so erhaltene Beschichtungsflüssigkeit wurde auf eine Papiergrundlage mit einem Grundgewicht von 49 g/m<sup>2</sup> und einer Beschichtungsmenge von 5 g/m<sup>2</sup> (Trockengewicht) aufgetragen, getrocknet und anschließend gewalzt, wobei ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit einer Bäck-Glätte von mindestens 200 Sekunden erhalten wurde.



# DE 40 22 537 A1

## Flüssigkeit C

15%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol/Acrylamid-Copolymer (PAPIROL, Showa Denko Co., Ltd.)	40 Teile
30%ige Zinkstearatdispersion	10 Teile

5

Flüssigkeit C wurde mittels eines Drahtbarrens auf das oben erhaltene, wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt mit einer Auftragsmenge von 15 g/m<sup>2</sup> (Gewicht der Beschichtungsflüssigkeit) (2,7 g/m<sup>2</sup> absolutes Trockengewicht) aufgetragen, und nach 3 Sekunden wurde hierauf Flüssigkeit C mit einer Auftragsmenge von 1,3 g/m<sup>2</sup> (absolutes Trockengewicht) aufgetragen und bei 60°C getrocknet. Anschließend wurde dieses Blatt mit einem Superkalander behandelt, bis eine Bekk-Glätte von etwa 600 Sekunden erreicht wurde.

10

## Beispiel 1a

15

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die zweite Schutzschicht aufgetragen wurde, nachdem die erste Schutzschicht einem Trocknungsprozeß unterzogen wurde.

## Beispiel 2

20

## Flüssigkeit D

10%ige wäßrige Polyvinylalkohollösung (GOSENL NM-11, Nihon Gosei Kagaku Co., Ltd.)	60 Teile
30%ige Zinkstearatdispersion	10 Teile

25

Flüssigkeit D wurde auf das in Beispiel 1 erhaltene wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt mit einer Beschichtungsmenge von 21 g/m<sup>2</sup> (Gewicht der Beschichtungsflüssigkeit) (2,7 g/m<sup>2</sup> absolutes Trockengewicht) mittels eines Drahtbarrens aufgetragen und nach 3 Sekunden wurde hierauf Flüssigkeit D aufgebracht mit einer Beschichtungsmenge von 1,3 g/m<sup>2</sup> (absolutes Trockengewicht) und bei 60°C getrocknet. Anschließend wurde, um eine Probe zu erhalten, in derselben Weise wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

30

## Beispiel 3

35

## Flüssigkeit E

15%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol/Acrylamid-Copolymer (PAPIROL, Showa Denko Co., Ltd.)	40 Teile
30%ige Zinkstearatdispersion	10 Teile
Kalziumkarbonat (CALLITE SA, Shiraishi Kogyo Co., Ltd.)	5 Teile

40

Flüssigkeit C aus Beispiel 1 wurde mit einer Beschichtungsmenge von 15 g/m<sup>2</sup> (Gewicht der Beschichtungsflüssigkeit) auf das in Beispiel 1 erhaltene, wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt mittels eines Drahtbarrens aufgetragen, und nach 3 Sekunden wurde hierauf Flüssigkeit E mit einer Beschichtungsmenge von 1,3 g/m<sup>2</sup> (absolutes Trockengewicht) mittels eines Drahtbarrens aufgebracht und bei 60°C getrocknet. Anschließend wurde, um eine Probe zu erhalten, in derselben Weise wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

45

50

## Beispiel 4

## Flüssigkeit F

15%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol/Acrylamid-Copolymer (PAPIROL, Showa Denko Co., Ltd.)	40 Teile
30%ige Zinkstearatdispersion	10 Teile
2%ige wäßrige Carboxymethylzelluloselösung (CELLOGEN WSC, Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)	1 Teil

55

60

Flüssigkeit F wurde mit einer Beschichtungsmenge von 15 g/m<sup>2</sup> (Gewicht der Beschichtungsflüssigkeit) auf das in Beispiel 1 erhaltene, wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt mittels eines Drahtbarrens aufgetragen, und nach 3 Sekunden wurde hierauf Flüssigkeit C mit einer Beschichtungsmenge von 1,3 g/m<sup>2</sup> (absolutes Trockengewicht) mittels eines Drahtbarrens aufgebracht und bei 60°C getrocknet. Anschließend wurde, um eine Probe zu erhalten, in derselben Weise weiterverfahren wie in Beispiel 1.

65

## Vergleichsbeispiel 1

Flüssigkeit C aus Beispiel 1 wurde auf eine Papierunterlage von 49 g/m<sup>2</sup> mit einer Beschichtungsmenge von 4 g/m<sup>2</sup> (absolutes Trockengewicht) aufgetragen und bei 60°C getrocknet, anschließend wurde zum Erhalt einer Probe wie nach Beispiel 1 weiterverfahren.

## Beispiel 4a

Flüssigkeit C aus Beispiel 1 wurde auf eine Papierunterlage von 49 g/m<sup>2</sup> mit einer Beschichtungsmenge von 15 g/m<sup>2</sup> (Gewicht der Beschichtungsflüssigkeit) aufgetragen und anschließend getrocknet. Anschließend wurde hierauf Flüssigkeit C mit einer Beschichtungsmenge von 1,3 g/m<sup>2</sup> (absolutes Trockengewicht) aufgetragen und getrocknet; hierauf wurde zum Erhalt einer Probe wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

## Vergleichsbeispiel 2

Die Vorgehensweise von Beispiel 4a wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Harz in Flüssigkeit C durch ein nicht-modifiziertes SBR ersetzt wurde.

Die dynamische Farbempfindlichkeit und die Weichmacher-Beständigkeit der aus den obigen Beispielen 1, 1a, 2, 3, 4 und 4a sowie aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhaltenen Proben wurde nach den folgenden Testmethoden bestimmt.

Dynamische Farbempfindlichkeit: Es wurde ein vollständig schwarzes Bild gedruckt mit dem wärmeempfindlichen Testdrucker THP MD von Ohkura Denki Co., die Bedingungen waren 18 msek./Linie, Pulsbreite 0,6 msek., 0,8 msek. und 1,0 msek. Der Schwärzungsgrad des Bildes wurde mit einem Macbeth-Spiegeldensitometer bestimmt.

Weichmacher-Beständigkeit: Dreilagige Vinylchlorid-Umhüllungsfilme (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) wurden auf ein mit einem Farbbild bedrucktes, wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt aufgelegt, beschwert und 24 Stunden bei 40°C stehen gelassen. Die Änderung der Farbdichte wurde in die folgenden vier Grade eingeteilt: O, @, # und x, wobei # eine Änderung der Farbdichte in einem als untere Grenze zu akzeptierenden Ausmaß angibt.

Anhaftung: Das Auftreten von Anhaften während des Druckens eines gänzlich schwarzen Bildes bei 1,0 msek. zur Zeit der Empfindlichkeitsmessung wurde in die folgenden vier Grade eingeteilt O, @, # und x, wobei # Anhaftung in einem als untere Grenze zu akzeptierenden Ausmaß angibt.

Der Konzentrationsunterschied der Beschichtungsflüssigkeit (Delta C): Die Konzentration der Flüssigkeit wurde durch Mischen von Beschichtungsflüssigkeiten auf einem perforierten Blatt erhöht, die Messung der Brookfield-Viskosität unter Drehung von 60 Upm bei 20°C wurde wiederholt, und die Konzentration der Beschichtungsflüssigkeit, bei der die Viskosität 10 000 cps erreichte, und der Unterschied Delta C von der Konzentration der Beschichtungsflüssigkeit, bei der die Viskosität 100 cps erreichte, wurde ermittelt.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Zusammensetzung der 1. Schutzschicht (untere Schicht)	Delta C der 1. Schutz- schicht	Zusammensetzung der 2. Schutzschicht (obere Schicht)	Dynamische Farb- empfindlichkeit			Weichmacher- Beständigkeit	Anhaftung
				0,6 msek	0,8 msek	1,0 msek		
Beispiel 1	PVA/Acrylamid Zinkstearat	11	PVA/Acrylamid Zinkstearat	0,37	0,09	1,20	@	@
Beispiel 1a	desgl.	11	desgl.	0,35	1,07	1,20	@	@
Beispiel 2	PVA Zinkstearat	9	PVA Zinkstearat	0,61	1,19	1,25	@	@
Beispiel 3	PVA/Acrylamid Zinkstearat	9	PVA/Acrylamid Zinkstearat Kalziumkarbonat	0,35	1,07	1,20	@	○
Beispiel 4	PVA/Acrylamid Zinkstearat Carboxymethylzellulose	8	PVA/Acrylamid Zinkstearat	0,57	1,20	1,25	○	@
Beispiel 4a	PVA/Acrylamid Zinkstearat	11	PVA/Acrylamid Zinkstearat	0,42	1,10	1,18	@	@
Vergleichsbeispiel 1	-	-	PVA/Acrylamid Zinkstearat	0,31	1,04	1,21	x	#
Vergleichsbeispiel 2	nicht-modifiziertes SBR-Zinkstearat	21	PVA/Acrylamid Zinkstearat	0,33	1,05	1,20	#	x

## Beispiel 5

## Flüssigkeit A

3-Dibutylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran	12 Teile
10gew.-%ige wäßrige Polyvinylalkohollösung (1,8 Teile an Feststoffgehalt)	18 Teile
Wasser	30 Teile

## Flüssigkeit B

4,4'-Isopropylidendiphenol	40 Teile
p-Benzylbiphenyl	40 Teile
Zinkstearat	20 Teile
10gew.-%ige wäßrige Polyvinylalkohollösung (5 Teile an Feststoffgehalt)	50 Teile
Wasser	100 Teile

Flüssigkeit A und Flüssigkeit B wurden getrennt in einem Sandmahlwerk bis zu einer durchschnittlichen Partikelgröße von 2 µm dispergiert und eine Beschichtungsflüssigkeit für die wärmeempfindliche Schicht wurde nach der folgenden Zusammensetzung hergestellt.

Kalziumkarbonat	8 Teile
Flüssigkeit B	30 Teile
10gew.-%ige wäßrige Polyvinylalkohollösung	40 Teile
Flüssigkeit A	12 Teile
Wasser	100 Teile

Die so erhaltene Beschichtungsflüssigkeit wurde auf eine Papierunterlage von 50 g/m<sup>2</sup> Grundgewicht mit einer Beschichtungsmenge von 5 g/m<sup>2</sup> (Feststoffanteil) aufgetragen, getrocknet, und anschließend wurde bis zum Erreichen einer Bock-Glätte von etwa 300 bis 400 Sekunden kalandert; das so erhaltene, wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt wurde als ein Untergrundpapier für die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele verwendet.

Nachstehend wird die Zusammensetzung für die Schutzschicht aufgeführt.

## Flüssigkeit C

10gew.-%ige wäßrige Polyvinylalkohollösung (GOSENO GH-17, Verseifungsrate 88 Mol% und maximale Ausdehnung 250%, Nihon Gosei Kagaku Co., Ltd.)

## Flüssigkeit D

10gew.-%ige wäßrige Polyvinylalkohollösung (GOSENO GH-17, Nihon Gosei Kagaku Co., Ltd.) (4,5 Teile an Feststoffgehalt)	45 Teile
40gew.-%ige acrylsäuremodifizierte, wäßrige Styrolbutadiendispersion (maximale Dehnung 80%, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) (4,5 Teile an Feststoffgehalt)	11,25 Teile
13gew.-%ige wäßrige Zirkoniumammoniumkarbonatlösung (AC-7), Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.) (0,39 Teile an Feststoffgehalt)	3 Teile

Flüssigkeit C wurde zur Herstellung der ersten Schutzschicht auf das oben genannte, wärmeempfindliche Untergrundpapier mit einer Auftragsmenge von 20 g/m<sup>2</sup> (als Beschichtungsflüssigkeit) aufgegeben und nach 3 Sekunden wurde Flüssigkeit D mit einer Auftragsmenge von 2 g/m<sup>2</sup> (Trockengewicht), ohne vorhergehende Trocknung der ersten Schutzschicht aufgegeben, die hierbei erhaltene zweite Schutzschicht wurde getrocknet und anschließend bis zu einer Bock-Glätte von 400 bis 800 Sekunden kalandert, um das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt zu erhalten.

## Beispiel 6

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde nach demselben Verfahren wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Zinkperoxid anstelle von Zirkoniumammoniumkarbonat in Flüssigkeit D verwendet

wurde.

#### Beispiel 7

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß eine wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol-Acrylamid-Copolymer (maximale Dehnung 120%) anstelle von Polyvinylalkohol (GOSENOL GH-17) in Flüssigkeit D verwendet wurde. 5

#### Beispiel 8

ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Menge an Zirkoniumammoniumkarbonat in Flüssigkeit D 0,8 Teile an Feststoffgehalt betrug. 10

#### Beispiel 9

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß ein Polyvinylalkohol von niedriger Polymerisationsrate (GOSENOL GL-05, maximale Dehnung 150%) anstelle des Polyvinylalkohols (GOSENOL GH-17) in Flüssigkeit C und Flüssigkeit D verwendet wurde. 15

#### Beispiel 10

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das Verhältnis (Feststoffgewicht) von Polyvinylalkohol (GOSENOL GH-17) und acrylsäuremodifizierter, wäßriger Styrolbutadiendispersion in Flüssigkeit D 2 : 7 Teile betrug. 20

#### Beispiel 11

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das Verhältnis (Feststoffgewicht) von Polyvinylalkohol (GOSENOL GH-17) und acrylsäuremodifizierter, wäßriger Styrolbutadiendispersion in Flüssigkeit D 7 : 2 Teile betrug. 25

#### Beispiel 12

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Flüssigkeit D aufgetragen wurde, nachdem die aufgebrachte Flüssigkeit C bereits getrocknet war. 30

#### Vergleichsbeispiel 3

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das Verhältnis (Feststoffgewicht) von Polyvinylalkohol (GOSENOL GH-17) und acrylsäuremodifizierter, wäßriger Styrolbutadiendispersion in Flüssigkeit D 1 : 8 Teile betrug. 40

#### Vergleichsbeispiel 4

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß das Verhältnis (Feststoffgewicht) von Polyvinylalkohol (GOSENOL GH-17) und acrylsäuremodifizierter, wäßriger Styrolbutadiendispersion in Flüssigkeit D 8 : 1 Teile betrug. 45

#### Vergleichsbeispiel 5

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Polymethylmethacrylat (maximale Dehnung 10%) anstelle von Polyvinylalkohol (GOSENOL GH-17) in Flüssigkeit C und Flüssigkeit D verwendet wurde. 50

#### Vergleichsbeispiel 6

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Zirkoniumammoniumkarbonat in Flüssigkeit D weggelassen wurde. 55

#### Vergleichsbeispiel 7

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß keine erste Schutzschicht aufgetragen wurde und eine Schutzschicht durch Auftragen von Flüssigkeit D mit einer Beschichtungsmenge von 4 g/m<sup>2</sup> (Trockengewicht) aufgegeben wurde. 60

## Beispiel 13

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß eine wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol-Acrylamid-Copolymer (maximale Dehnung 120%) anstelle von Polyvinylalkohol (GOSENOL GH-17) in Flüssigkeit C verwendet wurde.

## Vergleichsbeispiel 8

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, daß acrylsäuremodifizierte, wäßrige Styrolbutadiendispersion (maximale Dehnung 80%, Mitsui Toatsu Chemicals Inc.) anstelle des Polyvinylalkohols (GOSENOL GH-17) in Flüssigkeit C verwendet wurde.

Die so erhaltenen Aufzeichnungsblätter wurden denselben Auswertungsmethoden unterzogen, wie vorher beschrieben, die Resultate sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Zusätzlich wurde ein Entfärbungstest mit roter Öltinte, wie im folgenden dargestellt, ausgeführt. Ein Buchstabe wurde mit einem roten Öltintenstift auf den Hintergrundteil geschrieben und das Ausmaß der Schwärzung bestimmt und in folgende vier Grade eingeteilt: O, @, # und x, wobei # die noch akzeptierbare untere Grenze angibt.

Vor diesen Tests wurde auf der Rückseite des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes mit einem 0,5 mm dicken Metallblech unter einem Winkel von 90° gerieben, so daß leichte Risse in der Schutzschicht auftreten können.

Tabelle 2

Beispiel	1. Schutzschicht			2. Schutzschicht			Vernetzungsmittels	Dynamische Farbdichte	Anhaftung	Weichmachereigenschaften	Entfärbung auf roter Tinte
	Harz	maximale Dehnung %	Delta C %	Harz	maximale Dehnung %	Harz					
5	PVA	250	9	PVA 4,5 Teile	250	Aa-modifiziertes SBR 4,5 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,26	○	○	○
6	PVA	250	9	PVA 4,5 Teile	250	Aa-modifiziertes SBR 4,5 Teile	Zinkperoxid	1,25	⊗	⊗	⊗
7	PVA	250	9	PVA/AA-Copolymer 4,5 Teile	120	Aa-modifiziertes SBR 4,5 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,24	○	⊗	⊗
8	PVA	250	9	PVA 4,5 Teile	250	Aa-modifiziertes SBR 4,5 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,8 Teile	1,25	○	⊗	⊗
9	PVA	150	18	PVA 4,5 Teile	150	Aa-modifiziertes SBR 4,5 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,22	⊗	⊗	⊗
10	PVA	250	9	PVA 2 Teile	250	Aa-modifiziertes SBR 7 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,24	○	○	⊗
11	PVA	250	9	PVA 7 Teile	250	Aa-modifiziertes SBR 2 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,22	⊗	⊗	⊗
12	PVA	250	9	PVA 4,5 Teile	250	Aa-modifiziertes SBR 4,5 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,24	⊗	⊗	⊗
13	PVA/AA	120	9	PVA 4,5 Teile	250	Aa-modifiziertes SBR 4,5 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,25	⊗	⊗	⊗

Ver- gleichs- beispiel	1. Schutzschicht		2. Schutzschicht		Vernetzungssagens	Dyna- mische Farb- dichte	An- haftung	Weich- macher- Bestän- digkeit	Entfärbung auf roter Tinte	
	Harz	maximale Dehnung %	Delta C %	Harz maximale Dehnung %						
3	PVA	250	9	PVA 1 Teil	250	Aa-modifiziertes SBR 8 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,23	⊗	×
4	PVA	250	9	PVA 8 Teile	250	Aa-modifiziertes SBR 1 Teil	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,22	#	#
5	PMM	10	9	PMM 4,5 Teile	10	Aa-modifiziertes SBR 4,5 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,23	⊗	×
6	PVA	250	9	PVA 4,5 Teile	250	Aa-modifiziertes SBR 4,5 Teile	-	1,25	#	#
7	keines	-	-	PVA 4,5 Teile	250	Aa-modifiziertes SBR 4,5 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,22	⊗	×
8	Aa-modi- fiziertes	80	12	PVA 4,5 Teile	250	Aa-modifiziertes SBR 4,5 Teile	Zirkoniumammoniumkarbonat 0,39 Teile	1,23	⊗	×

PVA: Polyvinylalkohol.

Aa: Acrylsäure.

AA: Acrylamid.

PMM: Polymethylmethacrylat.

Zr: Zirkonium.

Zn: Zink.

SBR: Styrol-Butadien-Harz.



## Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, bestehend aus einem Träger, einer auf diesem Träger aufgebracht, wärmeempfindlichen farbgebenden Schicht, welche hauptsächlich aus einem farblosen oder schwach gefärbten Farbstoffvorläufer und einem Entwickler besteht, der mit dem Farbstoffvorläufer unter Wärmeeinwirkung reagiert und den Farbstoffvorläufer in die gefärbte Form überführt, und einer aus mindestens zwei Lagen bestehenden Schutzschicht, welche auf die wärmeempfindliche farbgebende Schicht aufgebracht wird, wobei eine erste Schutzschicht, die die Schutzschicht ausmacht, unter Verwendung einer Beschichtungsflüssigkeit mit einem Unterschied von 20% oder weniger zwischen der Feststoffkonzentration, bei welcher die unter Drehung von 60 Upm bei 20°C gemessene Brookfield-Viskosität 100 cps beträgt, und einer Feststoffkonzentration, bei welcher besagte Brookfield-Viskosität 10 000 cps beträgt. 5
2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, wobei die Beschichtungsflüssigkeit zur Ausbildung der ersten Schutzschicht hauptsächlich aus einem Harz mit einer nach der unter JIS K7113 spezifizierten Dehnungs-Testmethode bestimmten maximalen Dehnung von 100% oder mehr, besteht, und die Beschichtungsflüssigkeit zur Ausbildung einer auf die erste Schutzschicht aufgetragenen zweiten Schutzschicht das Harz, wie es zur Ausbildung der ersten Schutzschicht verwendet wurde, mit einer maximalen Dehnung von 100% oder mehr bei einem Anteil von 20 bis 80 Gew.-% basierend auf dem Gesamtharzgehalt in der Beschichtungsflüssigkeit für die zweite Schutzschicht, und eine Zirkoniumverbindung oder eine Zinkverbindung enthält. 10
3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 2, worin die Beschichtungsflüssigkeit für die zweite Schutzschicht nach Auftragen der ersten Schutzschicht aufgebracht wird, aber ohne Trocknung der ersten Schutzschicht. 15
4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, worin die Beschichtungsflüssigkeit für die erste Schutzschicht ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Harz enthält, und die Beschichtungsflüssigkeit für die zweite Schutzschicht nach Auftragen der ersten Schutzschicht aufgebracht wird, aber ohne Trocknung der ersten Schutzschicht. 20
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 4, worin die Beschichtungsflüssigkeit für die zweite Schutzschicht ein wasserlösliches oder in Wasser dispergierbares Harz enthält. 25
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, wobei der Unterschied in der Feststoffkonzentration 10% oder weniger beträgt. 30

— Leerseite —